

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-16410

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 1 B 33/02

21/068

識別記号

庁内整理番号

7202-4G

Q

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全10頁)

(21)出願番号

特願平3-330924

(22)出願日

平成3年(1991)12月13日

(71)出願人 000010098

アルプス電気株式会社

東京都大田区雪谷大塚町1番7号

(72)発明者 和賀 聡

東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内

(72)発明者 石橋 節雄

東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

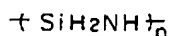
(54)【発明の名称】 絶縁膜およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、特性の優れた絶縁膜を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は一般式(I)で表わされるペルヒドロポリシラザンを焼成してなる絶縁膜において、焼成後の膜中に窒素を残留させたものである。

【化1】



(1)

【効果】 本発明によれば、絶縁膜中に窒素を残留させたので、膜厚が大きく、光の透過率に優れ、膜密度と膜硬度が高いとともに、各種のエッチング液に対して侵されにくく、耐薬品性に優れた絶縁膜を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式（I）で表わされるペルヒドロポリシラザンを焼成してなる絶縁膜において、
焼成後の膜中に窒素が残留されてなることを特徴とする
絶縁膜。

【化1】



【請求項2】 一般式（I）で示されるペルヒドロポリシラザンを焼成して絶縁膜を形成する際に、焼成雰囲気中の水分量を調節して絶縁膜中に窒素を残留させることを特徴とする絶縁膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本願発明は、液晶表示素子、エレクトロルミネッセンス素子、エレクトロクロミック素子などの表示デバイス用基板に形成される絶縁膜に用いて好適な絶縁膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、時計、電卓、テレビ、携帯用コンピュータなどのディスプレイに各種の表示素子が利用されている。これらの表示素子は、透明電極が形成された基板と、対向電極が形成された基板とによって液晶層や蛍光体発光層などの表示機能層を挟んだ構造になっている。この種の表示素子には、絶縁目的あるいは基板保護などのために透明絶縁膜が形成されている。この透明絶縁膜に要求される特性としては、光の透過率が高く、耐薬品性が高く、絶縁耐圧が大きく、膜厚を厚くすることができ、膜に欠陥が少なく、硬度が高いことなどである。

【0003】従来、この種の要求特性を加味した上でこれらの用途に好適な透明絶縁膜の例として、酸化珪素膜と窒化珪素膜が知られている。そして、前記酸化珪素膜の製造方法として、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 系の材料の塗布物を大気中もしくは加湿雰囲気中で焼成して酸化珪素膜を形成する方法が知られている。また、一般式（I）

【0004】

【化2】



【0005】で表わされるペルヒドロポリシラザンを大気中もしくは加湿雰囲気中で焼成して酸化珪素膜を形成する方法も知られている。

【0006】一方、前記窒化珪素膜の製造方法として、前記一般式（I）で表わされるペルヒドロポリシラザンを完全無水雰囲気あるいは NH_3 雰囲気中において焼成して窒化珪素膜を形成する方法が知られている。

【0007】前述の方法で製造された酸化珪素膜は、厚膜化が可能であり、光の透過率が高い利点を有し、前記方法で製造された窒化珪素膜は、耐薬品性が高く、絶縁耐圧も大きい利点を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前記の方法で製造された酸化珪素膜は、耐薬品性が悪く、成膜工程で使用されるエッチング液や現像液などに侵され易い欠点がある。また、窒化珪素膜は、光の透過率が小さい欠点を有するとともに、膜自体の内部応力が高いため厚膜化するとクラックが入り易い欠点がある。特に、窒化珪素膜においては3000Å程度の膜厚までは製造可能であるが、これ以上の厚膜化は不可能であり、1μm程度の膜厚のものを無理に製造しようとすれば、自身の内部応力により多数のクラックを生じてしまう問題がある。

【0009】即ち、以上説明したように従来の酸化珪素膜と窒化珪素膜にあつては、いずれのものにおいても、前述した要求特性の全てを満たすわけではなく、長所と欠点を併せ持っているため、全ての要求特性を満たすことのできる絶縁膜の登場が望まれている。

【0010】なお、スパッタ法などの物理蒸着法を駆使すれば窒化ケイ素膜や酸化窒化膜を得ることができ、これらの絶縁膜は優れた特性を有するが、物理蒸着法では膜中の内部応力を小さくしつつ膜厚を大きくすることは難しく、成膜に時間がかかるとともに、真空装置等が必要になり、成膜コストも大きくなる欠点がある。

【0011】本願発明は、前記事情に鑑みてなされたもので、光の透過率が良好で、耐薬品性に優れ、クラックを生じることなく厚膜化が可能であり、絶縁耐圧も大きく、硬度も高い絶縁膜を提供すること、および、その絶縁膜を容易に製造することができる方法の提供を目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、一般式（I）で表わされるペルヒドロポリシラザンを焼成してなる絶縁膜において、焼成後の膜中に窒素を残留してなるものである。

【0013】

【化3】



【0014】請求項2記載の発明は前記課題を解決するために、一般式（I）で示されるペルヒドロポリシラザンを焼成して絶縁膜を形成する際に、焼成雰囲気中の水分量を調節して絶縁膜中に窒素を残留させるものである。

【0015】

【作用】ペルヒドロポリシラザンを焼成して得られる膜中に窒素を残留させることで、可視光全域において光の透過率に優れ、内部応力が少なく、厚膜化が可能で、耐薬品性が高く、硬度も高い絶縁膜が得られる。また、膜厚が大きくなるとそれにつれて絶縁耐圧も大きくなる。

【0016】一方、ペルヒドロポリシラザン焼成時の雰囲気中の水分量を制御することで焼成後の膜中に窒素を残留させることができ、残留する窒素量を制御することもできる。このような制御ができるのは、ペルヒドロポ

リシラザンを適切な水分雰囲気中で適切な温度で焼成すると、ペルヒドロポリシラザンが完全に加水分解しないうちに縮合を起こすためである。この加水分解時において、充分な量の水分の元でペルヒドロポリシラザンを反応させ、加熱すると、ペルヒドロポリシラザンは完全に加水分解した後に縮合して完全な酸化珪素膜となる。また、前記加水分解が起こる温度において完全無水雰囲気中で焼成した場合は、ペルヒドロポリシラザンが加水分解しないで窒素が完全に取り込まれたままペルヒドロポリシラザンは窒化珪素膜となる。ところが、本願発明者がペルヒドロポリシラザンの焼成処理について研究を重ねた結果、加水分解時に雰囲気中の水分量を調節し、ペルヒドロポリシラザンの加水分解反応を調節すると、焼成後の膜に窒素を残留させることができ、しかも取り込ませる窒素量に変化を生じさせ得ることが判明した。そして、焼成後に得られた膜は絶縁膜として種々の優れた特性を発揮する。

【0017】以下、更に本発明の絶縁膜およびその製造方法について詳細に説明する。本願発明では下記一般式(I)で示されるペルヒドロポリシラザンを出発材料として用いる。

【0018】

【化4】



【0019】このペルヒドロポリシラザンは、ジクロロシランとアンモニアとの反応生成物、またはこれをアンモニア又は熱重合で改質したものである。下記一般式(II)で表わされる骨格を有し、これにアンモニアに基づく --NH-- 単位が付加した構造を有するものである。

【0020】

【化5】



【0021】ここで用いるペルヒドロポリシラザンにおいては、ポリシレン換算数平均分子量を1400~4000、より好ましくは、1500~2500である。固形分の塗布材料への添加量は、目的とする膜厚により適量用いられるが、塗布液の安定性や扱い易さ等を考慮すると10~20重量%のものが好ましい。このようなペルヒドロポリシラザンをキシレンなどの溶媒に溶解して液体状の塗布材料を得る。

【0022】この塗布材料を図1に示す基板1に塗布して所定厚さの塗布層2を形成する。ここで用いる基板1としては、ケイ酸ガラス、ソーダライムガラス、カリ石灰ガラス、鉛ガラス、バリウムガラス、石英ガラス、ホウケイ酸ガラスなどのガラスの板状体、あるいは、アクリル樹脂などの高分子材料からなる透明基板、または、セラミック、シリコンなどからなる不透明基板などのいずれを用いても良い。

【0023】前記塗布材料を基板1に塗布する方法は、

スピンコーティング、浸漬法、ロールコート法、スプレー法、スクリーン法などのいずれの方法を採用しても良い。ここで例えば、スピンコート法を用い、回転するガラス基板上に塗布材料を滴下することで、数 μm 程度までの厚さの均一な塗布層2をガラス基板上に容易に形成することができる。この塗布層2を後述する如く焼成することで図2に示すような絶縁膜3を生成させることができる。なお、この絶縁膜3で所望の厚さのものを製造する場合は、基板1上に塗布して形成する塗布層2の厚さを増減して対応すれば良い。塗布層2の厚さを調節することで数 μm 程度までの絶縁膜を容易に得ることができる。

【0024】次に、本発明方法の実施に用いる焼成装置として好ましい構造を図3に示す。この例の焼成装置Aは、加熱ヒータを備えた処理室4に導入管5と排出管6を接続して構成されたものである。前記導入管5には、流量計7が組み込まれ、導入管5には湿度測定装置8が接続され、湿度測定装置8には収納容器9と開閉弁10とを介して窒素ガスなどの不活性ガスの供給源11が接続されている。なお、前記排出管6は処理室4を大気開放している。

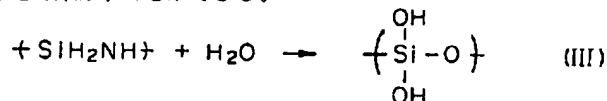
【0025】前記収納容器9の内部には純水12が収納され、供給源11から送られたガスを収納容器9内で加湿した後に導入管5を介して処理室4に送ることができるようになっている。また、収納容器9には図示略の加熱ヒータが付設されていて、内部の純水を所定の温度に加熱できるようになっている。これは、純水の温度を調節することによりガス中に含ませる水分量を調節するためである。なお、この例において収納容器9内に挿入された送気管13の先端部は、純水中に挿入されて純水をバブリングできるようになっているが、供給する水分量を少なくする場合は、送気管13の先端を純水中に挿入しない構成とすることもできる。

【0026】前記塗布層2を形成したガラス基板1を処理室4に収納したならば、窒素ガスを収納容器9内の純水中に供給してバブリングを行ない、その後この加湿ガスを処理室4に供給するとともに、処理室4内の空気を排出管6から排出して処理室4の内部空間を全て加湿ガスに置換する。加湿ガスの供給量は数十l/分程度とする。ここで窒素ガスを加湿する場合、純水の温度を調節することで水分量を数ppm~20000ppm程度の間で適宜調節することができる。水分量で10000ppmは大気中(25℃、50%RH)で通常に存在する水分量に相当し、20000ppmは、25℃、50%RHでの飽和水蒸気量にほぼ相当する。本発明の目的に見合った絶縁膜を得るために供給する、水分量はガス流量を20l/分程度とした場合10000ppmより少なくする。また、処理室4内の空気を全量完全に加湿ガスに置換するために、処理室4内の容積に応じて充分な時間をかけてガス置換を行なうものとする。

5

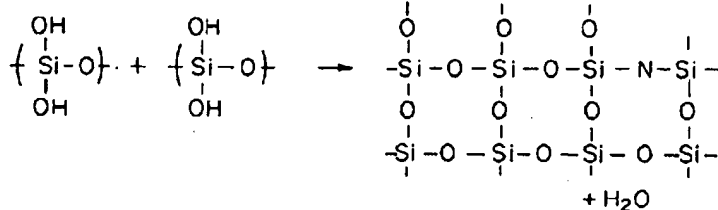
【0027】前記ガス置換作業が終了したならば、窒素ガスを流したままの状態処理室4の加熱ヒータを作動させて塗布層2を焼成する。

【0028】第1段階の加熱処理は120℃に1時間程度、第2段階の加熱処理は250℃に1時間程度、第3段階の加熱処理は500℃に1時間程度それぞれ加熱するものとする。第1段階の加熱処理により塗布層2中のキシレンなどの溶媒を揮発させて飛ばすことができる。*



【0031】

※ ※【化7】



(IV)

【0032】ここで加水分解させる場合に、加湿ガス中には大気中よりも低い所定量の水分が付加されているので、ペルヒドロポリシラザンの大部分は加水分解されて縮合するが、ペルヒドロポリシラザンの全量が反応するには水分量が不足する。よって一部のペルヒドロポリシラザンは加水分解することなく未反応のまま残留する。

【0033】次に第3段階の加熱処理で焼成し、縮合反応を行なわせる。この焼成処理においても水分量は大気中よりも不足するので絶縁膜3には窒素が残留したままのものが生じる。

【0034】以上の方法を実施することで基板1上に図3に示す絶縁膜3を形成することができる。このように製造された絶縁膜3は、酸化珪素膜の成分が大部分を占め、残りの一部が窒素を含む膜になっていると推定される。よって、従来の酸化珪素膜と同様に厚膜化が容易で数千Å程度あるいはそれ以上の厚さを有し、後述する実施例で示されるように92%前後の高い透過率を示し、膜応力も低く、絶縁膜として十分な硬度を有し、各種のエッチング液に対して腐食されにくい特長を備えている。よって本願発明方法を実施することで従来からこの種の絶縁膜に要求されている種々の特性を全て併せ持つ透明な絶縁膜3を得ることができる。

【0035】

【実施例】

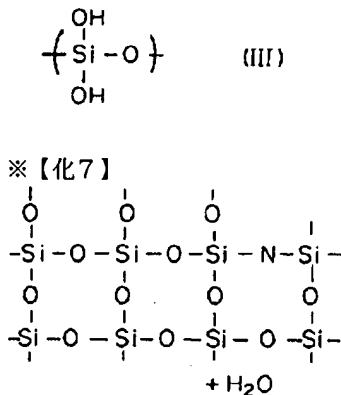
(実施例1) 出発材料として、ポリスチレン換算数平均分子量1700、固形分10重量%のペルヒドロポリシラザンをキシレンに溶解した塗布材料を作成した。また、基板として、寸法101.6×101.6×1.1mm、ホウケイ酸系のガラス(#7059ガラス)からな

6

*【0029】また、第2段階の加熱処理により塗布層2中のペルヒドロポリシラザンを下記式(III)に示すように加水分解するとともに、この加水分解したものを下記式(IV)に示すように縮合反応させることができる。

【0030】

【化6】



★る基板を用いた。

【0036】前記基板を回転装置(スピナー)にセットし、基板上に塗布材料を1ml滴下した後、基板を1000rpmで15秒間回転させてスピン塗布を行ない、基板上に均一な厚さの塗布層を形成した。次に図3に示す焼成装置を用い、焼成装置の処理室内に基板をセットするとともに、純水の温度を調節して水分含有量を10ppmに調整した窒素ガスの加湿ガスを20l/分の割合で焼成装置に供給して常温のまま30分間放置し、処理室内の空気を加湿ガスに完全に置換した。

【0037】その後、120℃で1時間加熱して溶媒の乾燥を行ない、次いで250℃で1時間加熱し、500℃で1時間焼成処理を行なった後、室温まで徐冷した。

【0038】焼成後、基板上に生成されている絶縁膜について、フーリエ変換赤外分光装置(FT-IR)と電子分光装置(ESCA)を用いて成分分析を行なった。また、この絶縁膜について、膜厚を測定し、400~800nm(可視光のほぼ全域)における光透過率をスペクトロフォトメーターを用いて測定してその平均値を算出し、更に膜密度と膜応力と膜硬度の測定を行なった。

【0039】また、この絶縁膜の耐薬品性を評価するために、以下に示す組成の各種エッチング液と現像液に浸漬してどの程度絶縁膜が消失するか試験を行ない、そのエッチングレートを求めた。

エッチング液および現像液組成

①バッファードフッ酸(BHF)

HF:NH₄F=1:10

②インジウムティンオキシド(ITO)用エッチング液

HC1 : HNO₃ : H₂O = 1 : 0.08 : 1

③タングステン用エッチング液

K₃Fe(CN)₆ : KOH : KH₂PO₄ = 1 : 0.2
5 : 0.25

④現像液 (CD-26)

(CH₃)₄NOH 2.38重量%水溶液

【0040】(実施例2) 前記実施例1の製造工程において、加湿ガスの水分量を1000ppmに設定し、他の条件は同等として絶縁膜を製造し、この絶縁膜の各特性を測定した。

【0041】(実施例3) 前記実施例1の製造工程において、加湿ガスの水分量を5000ppmに設定し、他の条件は同等として絶縁膜を製造し、この絶縁膜の各特性を測定した。

【0042】(実施例4) 前記実施例1の製造工程において、加湿ガスの水分量を10000ppmに設定し、他の条件は同等として絶縁膜を製造し、この絶縁膜の各特性を測定した。

【0043】(実施例5) 前記実施例1の製造工程において、加湿ガスの水分量を20000ppmに設定し、他の条件は同等として絶縁膜を製造し、この絶縁膜の各特性を測定した。

表1

水分量 (ppm)	波数 (cm ⁻¹)						
	-NH	SiH	SiO	SiO	SiON	SiN	SiO
10	3388	2242	1263	1055	958	877	
	3384	2243	1263	1053	964	876	
1000	3410	2242	1263	1045	954	875	
	3401	2241	1257	1045		871	
5000	3396	2251	1263	1045		876	850
10000				1072			808
				1068			804
20000		2256		1059			881 846
		2256		1059			877 847

【0049】

※ ※【表2】

表2

水分量 (ppm)	膜組成 (Atomic%)				O/Si比
	Si	O	N	その他	
10	33.7	60.49	5.21	0.6(C)	1.795
1000	33.9	62.85	3.25	0	1.854
5000	33.8	64.59	1.61	0	1.911
10000	32.25	67.75	0	0	2.101
20000	32.5	67.5	0	0	2.077

【0050】

★ ★【表3】

水分量(ppm)	膜厚 (Å)	透過率(%) Ref. Air	膜密度 (g/cm ³)	膜応力10*8 (dyne/cm ²)	膜硬度 (Kg/mm ²)
10	3293	91.2	2.07	16.01	434.7
1000	2765	91.7	2.12	41.54	470.2
5000	2795	92.2	2.16	23.08	387
10000	2627	92.5	2.20	16.4	374.2
20000	2724	92.4	2.13	8.89	347.6
#7059		91.7	2.76		454.2
石英		93.1	2.2		804

* 板厚0.55mm

【0051】

* * 【表4】

表4

水分量(ppm)	BHFエッチングレート (Å/min)	Wエッチングレート (Å/h)	ITOエッチングレート (Å/h)	CD-26 (Å/h)
10	2431	8.98	4.68	6.88
1000	2300	1.49	1.15	5.47
5000	2844	7.23	5.14	7.63
10000	2514	2.93	8.39	4.19
20000	3003	1.53	8.49	0.48
#7059	652	10.69	102.63	6.34
石英	544	3.62	7.35	2.94

【0052】

※ ※ 【表5】

表5

サンプル名	膜厚 (Å)	透過率(%) Ref. Air	膜密度 (g/cm ³)	膜硬度 (Kg/mm ²)
比較例-1	2627	92.5	2.2	374.2
比較例-2	2864	93	2.02	341.3
比較例-3	2911	92.8	2.18	407.6
サンプル名	BHFエッチングレート (Å/min)	Wエッチングレート (Å/h)	ITOエッチングレート (Å/h)	CD-26 (Å/h)
比較例-1	2514	2.93	8.39	4.19
比較例-2	5540	10.4	23.8	6.24
比較例-3	3656	4.1	8.44	6.33

【0053】表1と図4～図8に示すFT-IRによる分析結果から明らかなように、焼成雰囲気中に窒素ガス中の水分量を10～20000ppmまでそれぞれの値に設定した場合、-NHとSiONとSiNの吸光度の消失の仕方から、水分量5000ppmまでは膜中の窒素の存在を認め得るが、10000ppm以上では窒素の存在を認めることができないことが判明した。そして、水分量10000ppm以上のサンプルでは、絶縁膜がほぼ完全にSiO₂になっていると推定できる。

【0054】なお、水分含有量において10000ppmとは、通常の大気中においても発生し得る値であり、この条件は大気中において焼成した場合に近い条件とな

★る。また、水分含有量20000ppmとは飽和水蒸気量に相当する値である。以上のことから、10000ppmより少ない水分含有量の窒素ガスを供給しながらペルヒドロポリシラザンを焼成することで絶縁膜中に窒素を残留させ得ることが明らかになった。

【0055】次に、表2に示す電子分光装置による分析結果から、水分量が10000ppm以上のサンプルでは絶縁膜中に窒素が存在しないことが明らかであり、水分量が10000ppmより少ないサンプルでは絶縁膜中に窒素が存在することが明らかである。また、表2のO/Si比の欄の値およびそれらをプロットした図9に示す結果を見ても、水分量10000ppm以上ではO

11

／Si比が2を超えており、絶縁膜のほぼ全体がSiO₂からなることが裏付けられている。

【0056】表3は絶縁膜の膜厚と透過率と膜密度と膜応力と膜硬度の各値を示し、図10は透過率と水分量の関係を示し、図11は膜密度と水分量の関係を示し、図12は膜応力と水分量の関係を示し、図13は膜硬度と水分量の関係を示している。これらの測定結果から、いずれの水分量のものも充分な厚さと透過率と膜密度を有することが明らかである。また、前記絶縁膜は、透過率において基板を構成する#7059ガラスと同等である。

【0057】また、膜応力においては、水分量が1,000ppmより小さいサンプルが多少大きな値となっているが、この程度の値では絶縁膜としての使用に支障を来すおそれはない。更に、膜硬度に関しては、いずれの絶縁膜も表5に示す比較例2よりも高い値を示す。また、水分量を少なくした絶縁膜は、比較例1、2、3よりも更に膜硬度が向上し、#7059ガラスに近い値になっている。これは水分量を少なくすることで絶縁膜中に残留する窒素がより多く残留し、硬度の向上に寄与するためであると推定される。

【0058】表4はエッチングレートを示すが、BHF*

表6

検出原子 (Atomic%)	焼成温度 (°C)			
	120	300	400	500
Si	36.76	33.46	33.44	33.94
O	32.90	62.28	63.77	65.82
C	16.56	2.32	0.71	0.25
N	13.81	1.93	2.09	—
Cl	1.14	—	—	—
O/Si	0.895	1.86	1.91	1.94

【0060】表6と図18～図19に示す結果から、焼成温度が高くなるにつれて炭素と窒素の含有量が減少し、SiO₂膜の組成に近づいていくことが明らかである。また、500℃の焼成で窒素が完全になくなり、組成がSi：O＝1：1.94となり、ほぼ完全なSiO₂膜となっている。用いた電子分光装置の分解能を考慮すると、炭素については400℃の焼成でほぼ完全に無くなると考えられる。以上の試験結果から鑑みて、前記実施例において焼成する場合の第1段階の焼成温度を120℃に、最終段階の焼成温度を500℃にそれぞれ設定した。

【0061】ところで前記実施例においては、加湿ガスとして窒素ガスに水分を添加したものをを用いたが、他の不活性ガスに水分を添加して加湿したものをを用いて雰囲気ガスを形成しても良い。更に前記実施例では純水を通過させた窒素ガスをを用いて水分量を制御したが、加湿ガス中の水分を調節する手段はこの方法に限るものではなく、他の手段を用いても良い。

12

*エッチングレートにおいていずれの絶縁膜も表5に示す比較例2、3よりも優秀になっている。タングステンエッチングレートについては、比較例2よりも優秀であり、ITOエッチングレートについては比較例1、2、3のいずれよりも優秀な値を示し、CD-26エッチングレートについては比較例2、3と同等の優秀な値を示している。即ち、本発明に係る絶縁膜は、種々のエッチング液に対し、平均的に優秀な特性を有し、特定のエッチング液に弱いということがない。

10 【0059】(試験例)次に、前記製造方法において採用したペルヒドロポリシラザンの焼成温度について行なった試験結果について説明する。膜厚5000Åのペルヒドロポリシラザンの塗布層を120℃で1時間焼成する方法と、120℃で1時間焼成後更に300℃で1時間焼成する方法と、120℃で1時間焼成後更に400℃で焼成する方法と、120℃で1時間焼成後更に500℃で焼成する方法をそれぞれ実施して絶縁膜を形成し、得られた絶縁膜について電子分光装置(ESCA)を用いて成分分析を行なった。電子分光装置における測定条件は、信号取出角80deg、スパッタ時間3分間とした。その結果を表6と図18～図19に示す。

【表6】

※【0062】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、ペルヒドロポリシラザンを焼成してなる絶縁膜に窒素を残留させたので、膜厚が厚く、光の透過率に優れ、膜密度と膜硬度が高いとともに、各種のエッチング液に対して侵されにくく、耐薬品性に優れた絶縁膜を提供することができる。

40 【0063】また、ペルヒドロポリシラザンを焼成する際に、焼成雰囲気中の水分量を制御することで、焼成後の絶縁膜に窒素を残留させることで、しかも焼成後の絶縁膜に含まれる窒素量を制御することができる。このような制御ができるのは、ペルヒドロポリシラザンを適切な水分雰囲気中で焼成すると、ペルヒドロポリシラザンが完全に加水分解しないうちに縮合を起こすためである。この加水分解時に雰囲気中の水分量を調節し、ペルヒドロポリシラザンの加水分解反応を調節すると、焼成後の膜に窒素を残留させ得るとともに、膜に残留させる

※50 窒素量に変化を生じさせることができる。従って本願発

13

明方法を実施することで、膜厚が大きく、光の透過率に優れ、膜密度と膜硬度が高いとともに、各種のエッチング液に対して侵されにくく、耐薬品性に優れた絶縁膜を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は基板上に塗布層を形成した状態を示す断面図である。

【図2】図2は基板上に絶縁層を形成した状態を示す断面図である。

【図3】図3は本発明方法を実施する際に使用する装置 10 10の一例を示す構成図である。

【図4】図4は水分量10ppmの加湿ガスを供給して得られた絶縁膜のFT-IRによる分析結果を示す図である。

【図5】図5は水分量1000ppmの加湿ガスを供給して得られた絶縁膜のFT-IRによる分析結果を示す図である。

【図6】図6は水分量5000ppmの加湿ガスを供給して得られた絶縁膜のFT-IRによる分析結果を示す図である。

【図7】図7は水分量10000ppmの加湿ガスを供給して得られた絶縁膜のFT-IRによる分析結果を示す図である。

【図8】図8は水分量20000ppmの加湿ガスを供給して得られた絶縁膜のFT-IRによる分析結果を示す図である。

【図9】図9は加湿ガス中の水分量とO/Si比との関係を示す図である。

【図10】図10は加湿ガス中の水分量と得られた絶縁膜の透過率との関係を示す図である。

【図11】図11は加湿ガス中の水分量と得られた絶縁膜の膜密度との関係を示す図である。

14

【図12】図12は加湿ガス中の水分量と得られた絶縁膜の内部応力との関係を示す図である。

【図13】図13は加湿ガス中の水分量と得られた絶縁膜の硬度との関係を示す図である。

【図14】図14は加湿ガス中の水分量と得られた絶縁膜のフッ酸によるエッチングレートとの関係を示す図である。

【図15】図15は加湿ガス中の水分量と得られた絶縁膜のタングステン用エッチング液によるエッチングレートとの関係を示す図である。

【図16】図16は加湿ガス中の水分量と得られた絶縁膜のITO用エッチング液によるエッチングレートとの関係を示す図である。

【図17】図17は加湿ガス中の水分量と得られた絶縁膜のパターニング用現像液によるエッチングレートとの関係を示す図である。

【図18】図18は焼成温度と絶縁膜の膜組成との関係を示す図である。

【図19】図19は焼成温度とO/Si比との関係を示す図である。 20

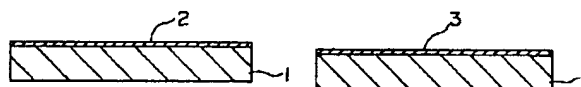
【符号の説明】

- | | |
|----|--------|
| A | 焼成装置 |
| 1 | 基板 |
| 2 | 塗布層 |
| 3 | 絶縁膜 |
| 4 | 処理室 |
| 5 | 導入管 |
| 6 | 排出管 |
| 8 | 湿度測定装置 |
| 9 | 収納容器 |
| 11 | 供給源 |
| 12 | 純水 |

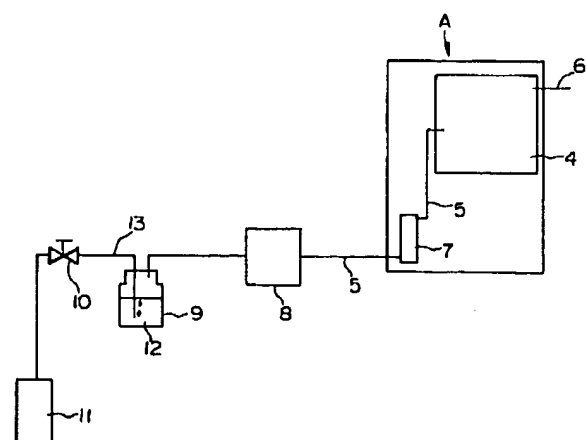
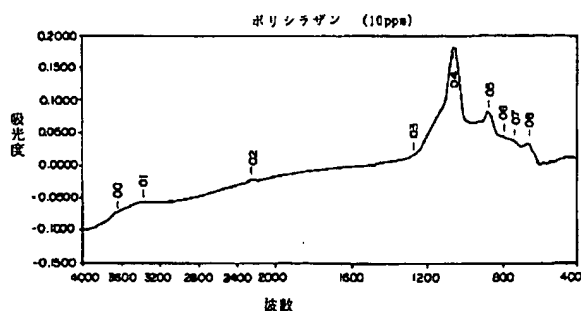
【図1】

【図2】

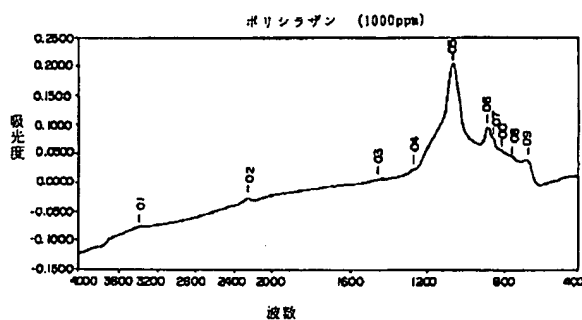
【図3】



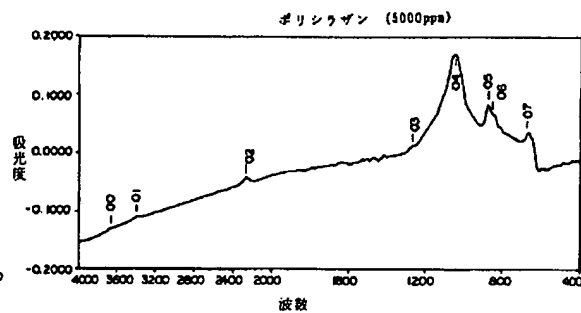
【図4】



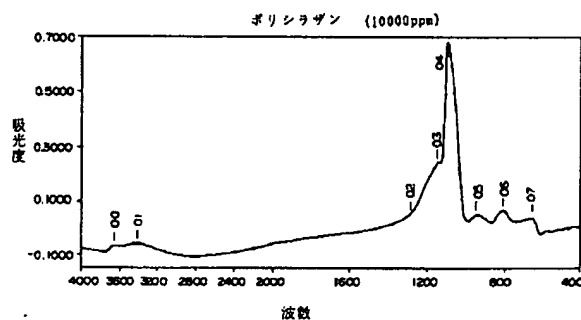
【図5】



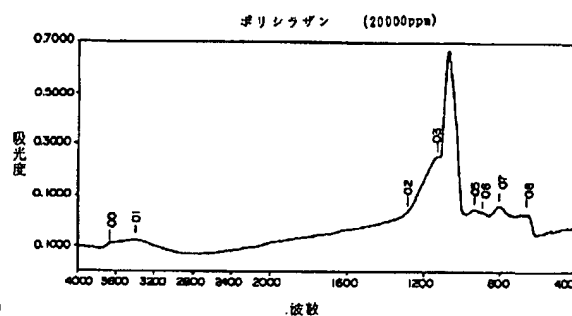
【図6】



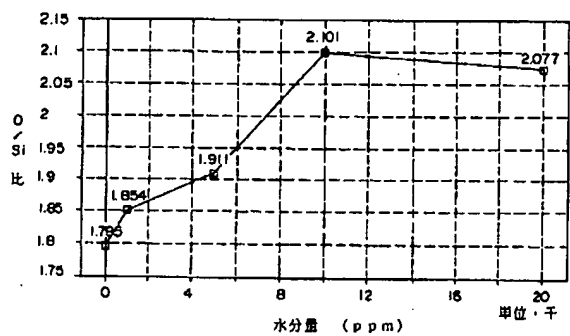
【図7】



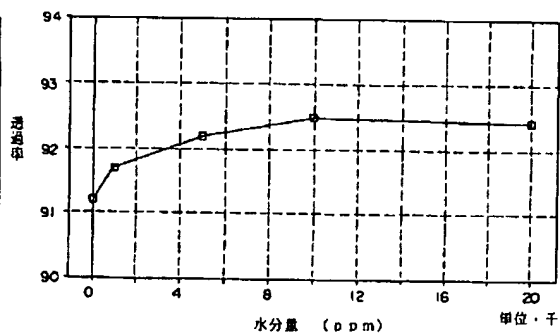
【図8】



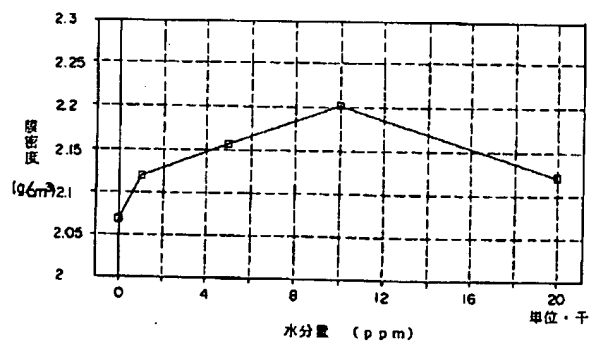
【図9】



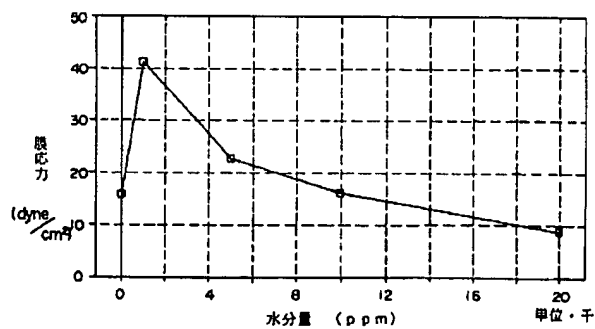
【図10】



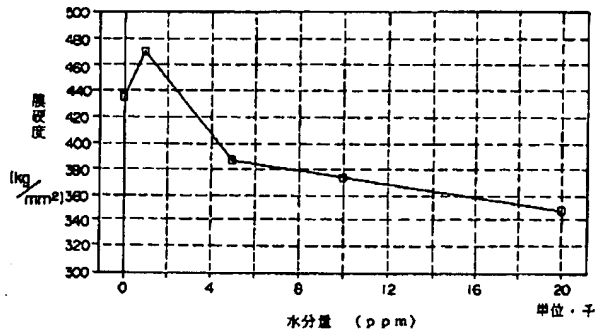
【図11】



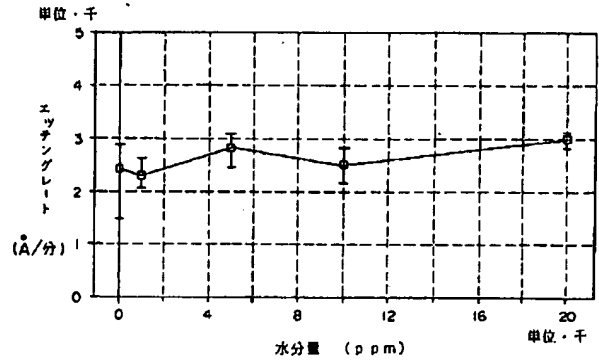
【図12】



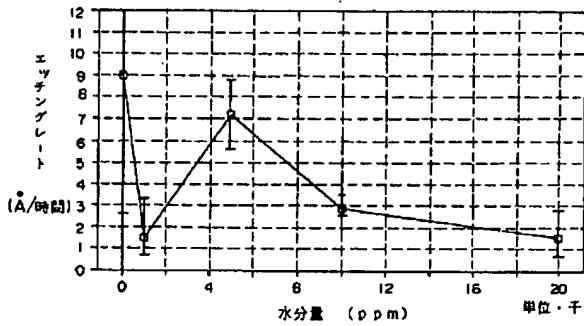
【図13】



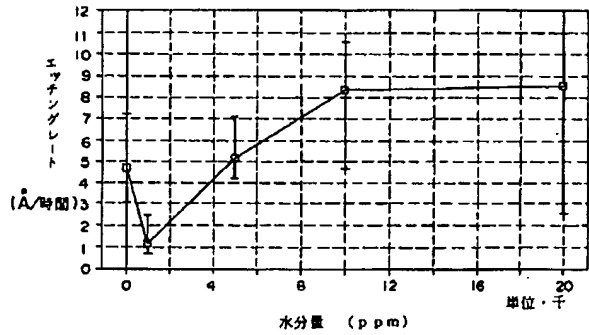
【図14】



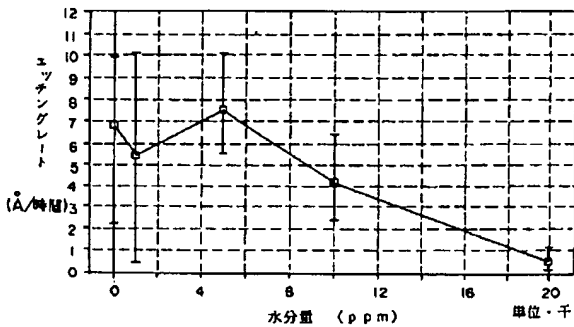
【図15】



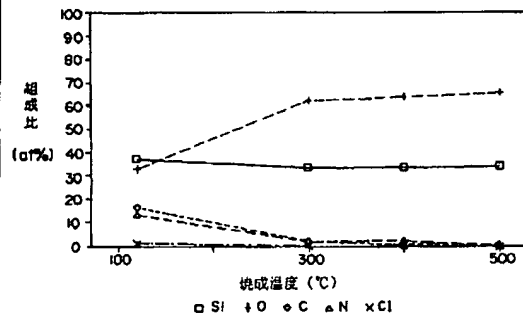
【図16】



【図17】



【図18】



【図19】

